

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-259237

(43)Date of publication of application : 2008.10.1996

(51)Int.Cl.

C01G 49/06  
C01G 49/00  
G11B 5/708  
H01F 1/00

(21)Application number : 07-102932

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.1995

(72)Inventor : MATSUMOTO SEIJI  
HATANAKA TSUTOMU  
NAKAHARA SHINJI  
TSUCHIYA TAKAMASA  
KAMISAKA NARIFUMI

## (54) NONMAGNETIC IRON OXIDE POWDER AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain nonmagnetic iron oxide having low light transmissivity and satisfactory electric conductivity and fit for the nonmagnetic layer of a coating type magnetic recording medium by limiting production conditions.

CONSTITUTION: This nonmagnetic iron oxide contains 5-45wt.% Mn atoms and has  $\leq 0.05\mu\text{m}$  minor axis size and an acicularity ratio (major axis size/minor axis size) of 2/1 to 15/1. It is produced as follows; a prescribed amt. of an aq. Mn salt soln. is added at the time when 5-100% of Fe (II) is oxidized to Fe (III) when goethite is produced, the oxidation reaction is allowed to proceed further and the resultant aq. goethite slurry is neutralized by adding an alkali equiv. to Mn optionally after a prescribed amt. of an aq. Mn salt soln. is added to the slurry. The formed goethite is then separated by filtration, washed, dried and fired at 250-900° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-8-259237

Published on October 8, 1996

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-259237

(43) 公開日 平成8年(1996)10月8日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 1 G 49/06			C 0 1 G 49/06	A
			49/00	A
G 1 1 B 5/708			G 1 1 B 5/708	
H 0 1 F 1/00			H 0 1 F 1/00	B

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-102932

(22) 出願日 平成7年(1995)3月22日

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 松本 清治

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 畑中 勉

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 中原 慎治

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非磁性酸化鉄粉末及びその製造方法

(57) 【要約】

【目 的】 塗布型磁気記録用媒体の非磁性層用として好適な非磁性酸化鉄粉末を提供することを目的とする。

【構 成】 マンガン原子として5～45重量%含有し、短径が0.05μm以下であり、かつ針状比(長径/短径)が2/1～15/1である非磁性酸化鉄。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マンガン原子として5～45重量%含有し、短径が0.05 $\mu$ m以下であり、かつ針状比（長径／短径）が2／1～15／1である塗布型磁気記録媒体非磁性層用の非磁性酸化鉄。

【請求項2】ゲーサイト製造時、第1鉄の5～100%が第2鉄に酸化された時点で所定量のマンガン塩水溶液を添加し、更に酸化反応を継続して得られたゲーサイトの水スラリーあるいはゲーサイトの水スラリーに所定量のマンガン水溶液を添加した後マンガンに対して当量のアルカリを加え中和させたゲーサイトを濾過、水洗、乾燥後250～900℃で焼成することを特徴とする請求項1記載の塗布型磁気記録媒体非磁性層用の非磁性酸化鉄の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は非磁性酸化鉄粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】塗布型の磁気記録媒体における磁気記録の高密度化（短波長化）に伴い、最小記録単位である磁化領域がどんどん狭くなり、この磁化領域の（磁化方向長さ）／（層厚）比の減少により、反磁界が増大し、自己減磁損失が大きくなるという問題が生じていた。この問題の解決には、磁化領域に対する磁性層の厚みを薄くする必要がある。しかし、従来のコーティング法では、磁性層を形成せしめる磁気塗料を、工業的規模で0.5 $\mu$ m以下の薄さで、均一に塗布する事は不可能であった。これを可能としたのが、近年開発された二層同時塗布法で、0.5 $\mu$ m以下の上層（磁性層と2～3 $\mu$ mの下層（非磁性層）を同時に塗布する事により、上記磁性層厚を薄くする事が可能となり、大幅な出力の向上がなされた。

【0003】この二層同時塗布法は、塗料のチキソ性が重要な制御因子である。つまりこのスリットから吐出した塗料が、走行するテープにこすりつけられ、せん断力がかかっている時は塗料の粘性が低くなり、磁性塗料（上層）と非磁性塗料（下層）からなる層流が形成され、二層同時に塗布される。一方せん断力から開放された後は、塗料の粘度は高くなり、テープ上に安定する。ところが、上層の磁性塗料は、磁性粉の凝集性のため、比較的チキソ性が得やすいが、下層の非磁性塗料はチキソ性が得られにくい。そこで現在は超微細な（0.05 $\mu$ m以下）分散粒子を用いる事でチキソ性を高めている。かような超微細な分散粒子としては、例えば、微細酸化チタン、微細酸化亜鉛、微細硫酸バリウム等が挙げられる。さらにはカレンダー加工されやすい事より、微細針状の酸化鉄等も用いられている。ところで、現在テープ終了時の停止、オートリバース再生等の目的のため、透過光を利用したテープのエンド検出が採用されて

いる。このエンド検出法は、塗布部（下層・上層含む）と非塗布部との光透過の差を利用して、透過光量を測定する方法である。しかし、上記微細材料は、サイズが光の波長よりも小さく、透明であるため、塗布部と非塗布部の光透過率の差が極めて少なくなり、エンド検出ができなくなるという欠点を有していた。また、上記の如き微細材料は、それ自体不導体であるため、これを用いたテープ自体の電気抵抗も大きく、テープ走行時のヘッドとの摺動等により帯電してしまうという欠点も有していた。このため、上層あるいは下層に、光透過率の低い材料及び導電率の高い材料、また両性質を併せもった材料を、さらに多量に添加せねばならないという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる現状に対してなされたものであって、塗布型磁気記録用媒体の非磁性層用として好適な低光透過率かつ良導電性の非磁性酸化鉄を提供する事を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はマンガン原子として5～45重量%含有し、短径が0.05 $\mu$ m以下であり、かつ針状比（長径／短径）が2／1～15／1である飽和磁化が20emu/g以下である非磁性酸化鉄である。

【0006】非磁性酸化鉄とは、 $\alpha$ 酸化第二鉄及びこれを主成分とする飽和磁化20emu/g以下の複合酸化物である。飽和磁化が20emu/g以上になると、かような酸化物を使用し作成した非磁性層（下層）も、磁気記録に関与するため、自己減磁損失の助長、あるいはノイズの一因となり好ましくない。本発明は、マンガン原子として5～45重量%を含有する。マンガン5重量%以下では、必要な光吸収能が得られず、光透過率の高いものとなる。光透過率が高いと該酸化鉄を用いて作成したテープは塗布部においても透過光が多く、非塗布部との光透過率の差が少ないために、テープのエンド検出がうまくいかない。45重量%以上では、酸化鉄へのマンガンのドーブがうまくいかず、マンガンが遊離したり、また分布の良い針状の酸化鉄が得られにくいいため、上記範囲に限定される。なお好ましくは20～40重量%である。

【0007】本発明においては、単粒子の短径は0.05 $\mu$ m以下にすべきであり、短径が0.05 $\mu$ mより大きくなると、かかる粒子を使用した場合、二層塗布に不可欠なチキソトロピー性が低下し好ましくない。また、下層の平滑度が低下し、最終塗膜の表面平滑性を阻害し、記録再生時の出力が低下、またノイズの一因ともなり好ましくない。なお好ましくは0.03 $\mu$ m以下である。

【0008】針状比（長径／短径）については、2／1～15／1である。針状比2／1以下では、一般に形状

に起因する構造粘性が弱まり、上層に用いる磁気塗料（磁性体は通常針状のメタル粒子）との調和がとりにくくなり、また、塗布・乾燥後のカレンダー工程における圧縮の効果が少なく、鏡面仕上げ度が上がりにくい。針状比15/1以上では、分散時に、相互のからまりが大きく分散しづらく、また、分散時に粒子の折れを起しやすく粒度分布の悪い塗料となり好ましくない。好ましくは5/1~12/1である。

【0009】上記非磁性酸化鉄を得る方法としては、例えば、方法①ゲーサイトにマンガン塩を水酸化物等の形で被着後焼成するか、方法②ゲーサイト合成過程において酸化途中よりマンガンを含み共沈させ、後焼成することにより得られる。針状ゲーサイトは公知の方法即ち第1鉄塩水溶液または必要に応じて、第2鉄塩またはニッケル、亜鉛等の他の金属塩を含む第1鉄塩水溶液と化学量論的に必要な量以上のアルカリまたは炭酸アルカリとの混合により中和反応を行わせ、次いで空気等の酸化性ガスを透過して酸化を行う事による。通常、第1鉄塩溶液濃度は鉄として2~80g/l、好ましくは10~40g/lで行われる。40g/l以上では高粘度のため、攪拌不充分となり粒子分布の劣る物となり、80g/l以上では攪拌自体不能となる。また10g/l以下となると、工業上生産性に乏しく、不利となる。添加されるアルカリとしては、苛性ソーダ、苛性カリ、アンモニア等が、また炭酸アルカリとしては炭酸ソーダ、重炭酸ソーダ、重炭酸アンモニア等があげられる。アルカリは、当量以上好ましくは~2倍当量までが添加される。2倍当量以上では、コストアップにつながり、工業上好ましくない。粒子の分布、個々の粒子の独立性の点からは、炭酸アルカリを用いる方法がより好ましく、この場合は、鉄と等モル（炭酸アルカリ/Fe=1/1）以上、好ましくは1.5~3.0モルの炭酸アルカリが添加される。1.5モル以下では別相としてアモルファスな相や $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が析出し好ましくない。また3.0モル以上では、高価な炭酸アルカリを用いるためコスト高となり工業上不利である。以上の薬剤の他に、結晶制御、分布改良、針状比アップ等の目的でニッケル、亜鉛、アルミニウム等の他の金属塩を鉄に対して金属として(Metal/Fe)0.2~10重量%加えてもよい。空気または酸素ガス等による酸化反応は、通常20~90℃好ましくは30~70℃にて行われる。70℃以上ではゲーサイト以外に、マグネタイトが生成し、また30℃以下では、盤状の生成物が混在する他、結晶化度の低いアモルファスな粒子となり好ましくない。さらに30℃以下では、酸化に長時間を要し、工業生産上も不利となる。ゲーサイト製造時にマンガンを含み共沈コートする場合（方法②）は、この酸化反応時、第1鉄の5~100%が第2鉄に酸化された時点で、マンガン塩水溶液を添加し酸化を継続する。用いられるマンガン塩としては、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン等

があげられる。第1鉄の酸化5%以下でマンガン塩水溶液を添加すると、ゲーサイト自体の針状性、分布の低下が著しく好ましくない。

【0010】一方のマンガンを水酸化物等の形で被着する方法（方法③）としては、例えば、上記の如く公知の方法にて得られたゲーサイト反応液中に、あるいは、これを1回濾過、水洗し、反応母液中の残存塩類を除去した後、残渣を再度、水中に分散した水性懸濁液中に、マンガン塩水溶液を加え攪拌後、マンガンを対して当量のアルカリを加え、これを中和せしめる事によりなされる。以上の方法にて得られたマンガン共沈コートあるいは、マンガン被着ゲーサイトスラリーを濾過、水洗後、100~200℃にて乾燥し、これを250~900℃、好ましくは300~650℃にて焼成する事により、黒色、非磁性のマンガンドープ酸化鉄が得られる。650℃以上では粒子のメルトによる形状の崩れ及び粒子間の融着等が認められ、300℃以下では粒子内に空孔が多数存在し、結晶性の悪い粒子となり、塗料作成時に、もろく、壊れやすいため好ましくない。上記方法に加え、焼成時の形状保持、粒子間融着防止、分散性の向上等の目的で、適宜、適量アルミニウム、シリカ等を共沈コートあるいは、また、表面コートしてもよい。

【0011】〔実施例〕以下に実施例により具体的に説明する。

#### 実施例1

炭酸ソーダ303gを純水約1.3lに加え溶解し、密閉容器にて窒素ガスを30分間通気し酸化性ガスを追い出した後、硫酸第一鉄液（80g/l as Fe）0.5l添加、50℃で30分間攪拌した。この懸濁液を空気200ml/minで10分間酸化した後、60℃で30分間攪拌した。さらに、空気200ml/minで50分間酸化後、硫酸マンガン溶液（8.5% as Mn）470.6gを添加した。引き続き酸化を継続し全二価鉄を酸化せしめた後、ろ過し、残渣を水洗、箱型乾燥器で120℃、1晩乾燥し、マンガン含有含水酸化鉄ケーキを得た。図1に、得られた酸化鉄粒子の透過型電子顕微鏡写真を示した。撮影は80kVにて行った。さらに、マンガン含有酸化鉄乾燥ケーキを空气中500℃にて1.5時間焼成し、乳鉢にて軽く粉砕後、VSM磁力計を用いて掃引磁場10koeにて磁気特性を測定した。また、13mmφ×2mm厚にプレス成型し、ディスクを作成し、ディスク両面を電極にてはさみ込み、1Vを引荷し、比抵抗を測定した。光透過率は、後述の組成にて塗料を作成し、25μmのポリエステルフィルムに塗布乾燥後、未塗布のポリエステルフィルムをブランクとして、可視部及び900nmの光の透過率を測定した。塗料組成は次の如きである。

試料	100重量部
塩ビ酢ビ樹脂	15重量部

（日本ゼオンMR-110）

ウレタン樹脂 15重量部  
 (ユニオンカーバイドVAGH)  
 大豆油レシチン(試薬) 10重量部  
 トルエン (試薬) 135重量部  
 メチルエチルケトン(試薬) 135重量部  
 シクロヘキサノン(試薬) 120重量部

以下、実施例、比較例についても同様に言い、表1に結果を示した。

#### 【0012】実施例2

使用する炭酸ソーダの量を182gとし、添加する硫酸マンガン溶液の量を94.1gとした以外は、実施例1と同様に行った。

#### 【0013】実施例3

使用する炭酸ソーダの量を455gとし、添加する硫酸マンガン溶液の量を941.2gとした以外は、実施例1と同様に行った。

#### 【0014】比較例1

使用する炭酸ソーダの量を152gとし、硫酸マンガンを添加しない以外は、実施例1と同様に行った。これは、鉄だけのもので、従来用いられている針状酸化鉄を代表する試料であり、明らかに本発明の試料の方が黒味\*

\*が強く、導電性も高い。

#### 【0015】比較例2

市販の微細酸化チタン(堺化学工業(株)社製STR-60)である。図2に透過型電子顕微鏡写真を示した。色調は白く、光透過率は本発明品より明らかに大きい。

#### 【0016】比較例3

使用する炭酸ソーダの量を152gとし、硫酸第一鉄溶液の代わりに、硫酸マンガン溶液(8.5% a s M n)471gを添加し、後段の硫酸マンガン溶液の添加を行わない以外は実施例1と同様に行った。図3に透過型電子顕微鏡写真を示した。色調は黒いが、粒状物の中に板状、針状の混じった物であった。

#### 【0017】比較例4

使用する炭酸ソーダの量を607gとし、添加する硫酸マンガンの量を1,412gとした以外は実施例1と同様に行った。図4に透過型電子顕微鏡写真を示した。色調は黒いが、針状の粒子とは別の相も認められ、粒度分布の悪いものとなった。

#### 【0018】

【表1】

	マンガン含有率(%)	形状		飽和磁化(emu/g)	Sheet 塗膜厚(μm)	光透過率		ディスク	
		長径(μm)	短径(μm)			可視光(%)	900nm(%)	抵抗(Ω・cm)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
実施例1	32.3	0.15	0.024	1.8	2.5	4.1	16.7	2.2×10 <sup>5</sup>	1.65
2	6.0	0.15	0.026	1.9	3.0	12.4	45.6	9.9×10 <sup>5</sup>	1.65
3	41.7	0.12	0.018	1.9	2.9	1.4	7.2	1.1×10 <sup>5</sup>	1.63
比較例1	—	0.13	0.021	1.8	3.0	34.6	79.8	1.7×10 <sup>7</sup>	1.76
2	—	—	—	1.5	3.0	83.3	90.0	—	—
3	—	ほとんどが粒状		—	3.1	4.0	13.0	—	—
4	46.3	別相あり		—	2.7	1.7	5.8	8.9×10 <sup>4</sup>	1.65

#### 【0019】

【発明の効果】本発明の非磁性酸化鉄粉末及び組成物は上述の構成よりなるので、従来に比して、二層同時塗布法を実施する場合、優れた非磁性層を構成することができる。

#### 【0020】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の酸化鉄粒子の粒子形状、粒子分布を

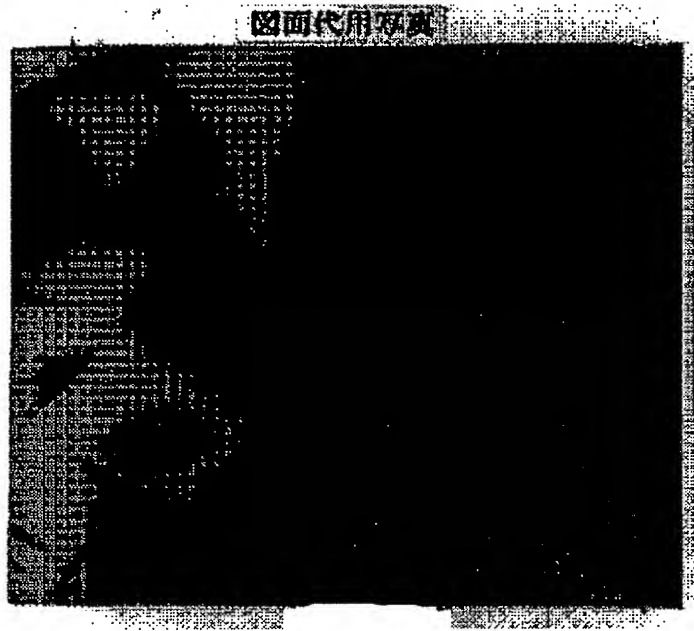
示す透過型電子顕微鏡写真。10万倍

【図2】比較例2の微細酸化チタンの粒子形状、粒子分布を示す透過型電子顕微鏡写真。10万倍

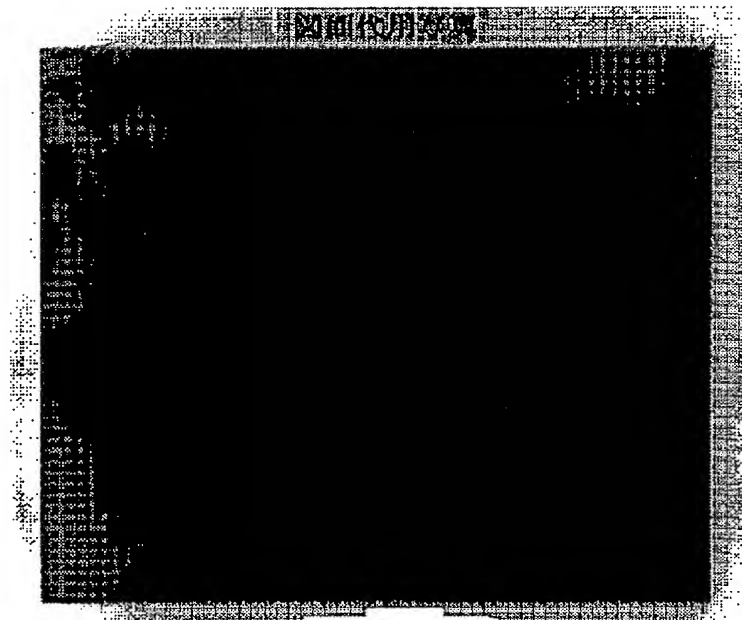
【図3】比較例3の酸化物の粒子形状、粒子分布を示す透過型電子顕微鏡写真。10万倍

40 【図4】比較例4の酸化鉄の粒子形状、粒子分布を示す透過型電子顕微鏡写真。10万倍

【図1】



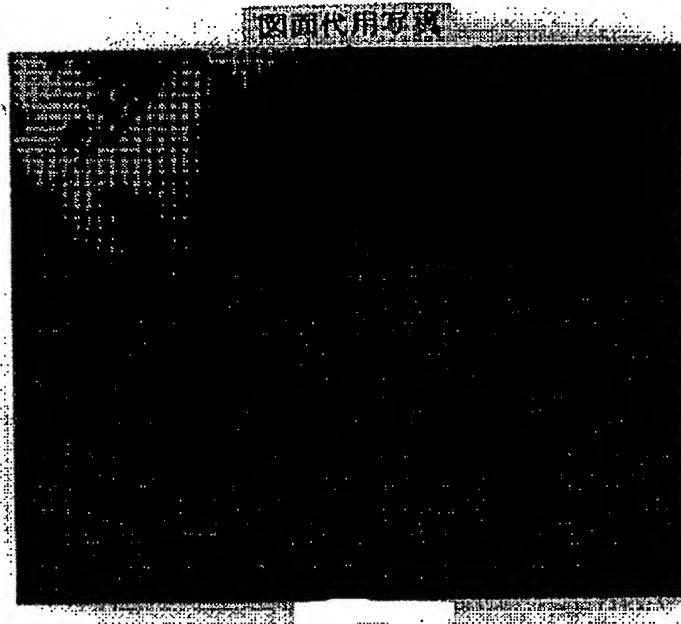
【図2】



(6)

特開平8-259237

【図3】



【図4】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 土谷 高正  
大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業  
株式会社内

(72)発明者 神坂 成文  
大阪府堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業  
株式会社内